



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑳ Aktenzeichen: 195 26 737.0
㉑ Anmeldetag: 21. 7. 95
㉒ Offenlegungstag: 23. 1. 97

DE 195 26 737 A 1

㉑ Anmelder:
Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH, 85604
Zorneding, DE

㉒ Vertreter:
Beetz und Kollegen, 80538 München

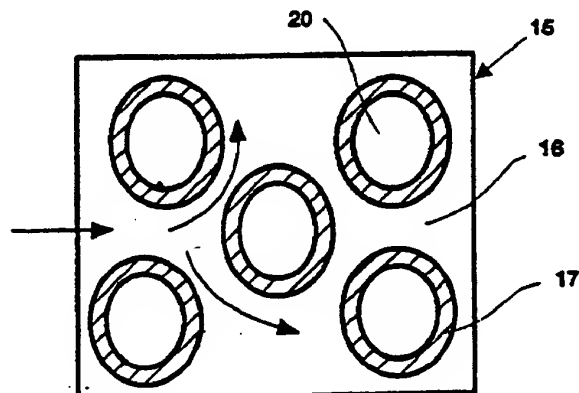
㉑ Erfinder:
Nickl, Julius A., Dr., 85630 Neukeferloh, DE

㉑ Entgegenhaltungen:
DE 38 16 768 C1
DE 41 30 035 A1
US 44 26 385

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉑ Verfahren zum Entfernen von gasförmigen Fluorverbindungen aus einem Gasgemisch

㉑ Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Entfernen von gasförmigen Fluorverbindungen aus einem Gasgemisch durch einen heterogenen Kontakt mit einem porösen Körper (15), dessen freier Porenraum (16) nur teilweise mit Salz (17) gefüllt ist. Das Salz (17) enthält Calciumverbindungen, die mit dem Abgas zu Fluorid umgesetzt werden.



DE 195 26 737 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen von gasförmigen Fluorverbindungen aus einem Gasgemisch gemäß dem Oberbegriff des unabhängigen Anspruchs sowie eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

Im Umweltschutz ist die Entfernung von gasförmigen Fluorverbindungen aus Gasgemischen seit langem von großer Bedeutung. Insbesondere durch sich verschärfende Emissionsbeschränkungen im Zusammenhang mit einer zunehmenden Verwendung in der Technik ergibt sich ein ständig steigender Handlungsbedarf. FCKW's (Fluorchlorkohlenwasserstoffe) und PFC's (perfluorinierte compounds) werden etwa als Kältemittel für Kältemaschinen (z. B. Freone $C_2H_2F_4$, C_2F_6), in der Halbleiterindustrie (beispielsweise Hexafluorethan C_2F_6) und bei Werkzeugherstellern (bspw. Tetrachlorkohlenstoff CCl_4) verwendet, wobei einige Rohstoffhersteller schon dazu übergegangen sind, nur Anwender zu beliefern, die eine Entsorgung dieser Stoffe (beispielsweise Hexafluorethan) sicherstellen.

Zur Entfernung von PFC's und FCKW's aus Abgasen sind derzeit hauptsächlich folgende Verfahren bekannt. In einem ersten Verfahren wird ein kombinierter Brenner und Wäscher eingesetzt, wobei jedoch ein hoher Primärenergieeinsatz erforderlich ist. Ein weiterer Nachteil ist der CO_2 -Ausstoß, der ein höheres GWP (global warming potential) verursachen kann, als durch die FCKW-Vernichtung verhindert wird. Weiterhin müssen die Reaktoren für eine hohe Temperatur ausgelegt sein, was zu einer kostenträchtigen Apparatechnik führt. Zudem muß das Waschwasser entsorgt werden. Ferner werden Sorptionsverfahren verwendet, die jedoch FCKW's nur physikalisch binden. Dadurch kann nach Deponierung eine langsame Desorption über die Zeit stattfinden. Zuletzt ist eine theoretisch mögliche Rückgewinnung zu nennen, die jedoch wegen der nur geringen anfallenden Konzentrationen sowie Verunreinigungen durch Produkte eine aufwendige Technik erfordert. Die derzeit ungeklärte Entsorgungssituation macht zudem eine Rückgewinnung nicht realistisch.

Zusammenfassend weisen die bekannten Verfahren zur Entfernung von PFC- und FCKW-haltigen Abgasen den Nachteil auf, daß sie eine sehr kostenintensive Apparatur und einen hohen Primärenergieeinsatz erfordern sowie keine gesicherte Deponierung der Produkte ermöglichen.

Aus der DE 41 30 035 A1 ist ein Verfahren zur Entfernung von sauren Schadstoffen aus Abgasen bekannt, welches einen mit Salz durchtränkten Keramikkörper verwendet. Bei diesem Verfahren besteht jedoch unter anderem das Problem, daß der mit Salz gefüllte Keramikformkörper nur einen sehr beschränkten Kontakt des enthaltenen Salzes mit dem zu reinigenden Abgas ermöglicht. Ein technischer Einsatz dieses Verfahrens ist aufgrund der geringen aktiven Salzoberfläche schwierig.

Die Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Entfernen von gasförmigen Fluorverbindungen aus einem Gasgemisch zu schaffen, die einfach und kostengünstig zu realisieren sind und einen hohen Wirkungsgrad erlauben.

Die Aufgabe wird gemäß den Merkmalen der unabhängigen Patentansprüche gelöst. Die abhängigen Patentansprüche geben vorteilhafte Ausführungsformen und Weiterentwicklungen der Erfindung an.

Erfindungsgemäß werden gasförmige Fluorverbindungen eines Gasgemischs in Kontakt mit einem porösen Körper gebracht. Der poröse Körper ist beispielsweise ein Keramikkörper, der teilweise mit Salz gefüllt ist und eine große, dem Gas zugängliche innere Oberfläche aufweist. Das Salz ist derart ausgewählt, daß es bei der Entfernung der Schadstoffe aus dem Gasgemisch einen flüssigen Aggregatzustand einnimmt. Salz ist insbesondere im flüssigen Zustand ein sehr gutes Lösungsmittel, so daß es in der Lage ist, fluor- und chlorhaltige Abgaskomponenten zu lösen. In gelöstem Zustand sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der Fluorverbindungen zu Calciumfluorid erhöht. Der poröse Körper ist derart ausgewählt, daß sich das geschmolzene Salz durch Kapillarkräfte im Körper verteilt.

Es hat sich insbesondere als vorteilhaft erwiesen, den Keramikkörper nur teilweise mit Salz zu füllen. Damit wird die dem Gas zur Verfügung stehende Oberfläche und das zur Reaktion zur Verfügung stehende Salzvolumen vergrößert. Weiterhin kann das Abgas durch die teilweise Befüllung alle Bereiche des porösen Körpers erreichen. Bei einer nur teilweisen Füllung steht das gesamte Porensystem durch Diffusion zur Verfügung. Die teilweise Befüllung mit Salz bewirkt eine Filmbildung im Porensystem aus flüssigem Salz und damit eine drastische Erhöhung der dem Gas zur Verfügung stehenden aktiven Salzoberfläche und des durch Lösevorgänge zur Verfügung stehenden Reaktionsvolumens an flüssigem Salz. Im Gegensatz dazu steht dem Abgas bei einer vollständigen Befüllung des porösen Körpers mit Salz nur die äußere Oberfläche desselben zur Verfügung, da das flüssige Salz die Porenräume vollständig füllt und dem Abgas somit nicht mehr zur Verfügung steht.

Für eine weitere Verbesserung der Reaktion in der Salzschmelze kann dem Salz vor dem Einbringen in den porösen Körper ein Katalysator (bspw. V_2O_5) zugegeben werden, wodurch der Löse- und/oder Reaktionsvorgang der Fluorverbindungen in dem Salz weiter verbessert werden kann.

Weiterhin wird der Körper auf eine Temperatur gebracht, die oberhalb der Schmelztemperatur des in dem Körper befindlichen Salzes liegt, so daß das Abgas in dem Porenraum mit flüssigem Salz reagieren kann. Dies kann etwa durch das zu reinigende Abgas oder durch eine geeignete Heizeinrichtung erfolgen.

Der Körper kann selbsttragend ausgebildet oder auf einem Metallträger fixiert sein. Auf diesem Metallträger kann etwa durch das sogenannte Wash-coat-Verfahren eine poröse Schicht aufgebracht werden, die teilweise mit Salz gefüllt werden kann, wobei dieses Salz im Reaktionszustand flüssig ist. Vorteilhafterweise weist der Metallträger eine Folie auf, die durch einen Widerstandsheizvorgang erwärmt werden kann. Dadurch ist es möglich die poröse Schicht mit dem darin befindlichen Salz auf eine geeignete Reaktionstemperatur zu bringen. Es ist somit nicht nötig, den gesamten Reaktor auf die erforderliche Temperatur aufzuheizen. Weiterhin wird die Anlage auch von der Abgastemperatur unabhängiger, da sie nicht mehr auf die Schmelzwärme aus dem Gasgemisch (Reaktionsenthalpie) angewiesen ist. Dadurch kann etwa das Gasgemisch eine geringere Temperatur aufweisen als die Schmelztemperatur des Salzes. Damit wird die Anordnung des Reaktors flexibler, da er nicht mehr direkt stromab etwa eines Verbrennungswärme erzeugenden Prozesses angeordnet sein muß. Wichtig ist in diesem Zusammenhang auch, daß dadurch die Gefahr einer Überhitzung des Reaktors vermindert wird, da die Reinigungsvorrichtung an ei-

nem Ort angeordnet werden kann, der in einem niedrigeren Temperaturbereich des Abgases liegt. Durch die Verwendung eines Metallträgers wird außerdem der Strömungswiderstand der Reinigungsvorrichtung weiter vermindert, so daß ein geringerer Druckverlust auftritt.

Durch die Erfindung können fluoridierte und chlorierte Verbindungen mit Hilfe beispielsweise von Luft und eines salzgefüllten porösen Körpers (z. B. Keramik) bei etwa 200–400°C umgesetzt werden. Die Keramik kann etwa eine Oberfläche von bevorzugt 10–100 m²/g aufweisen. Es sind jedoch auch andere spezifische Oberflächen denkbar. Weiterhin kann der poröse Körper einen Porenanteil von 40 bis 70 Vol.-% aufweisen. Die Keramik kann teilweise mit geschmolzenem Salz (bspw. Na(NO₃)/K(NO₃) zu je 50 Gewichts-% plus zumindest 5 Gew.-% Ca(NO₃)₂ befüllt sein. Dieses Salz kann weiterhin einen katalytischen Zusatz enthalten (bspw. V₂O₅). Abhängig von den Schadstoffedukten können als Reaktionsprodukte Na/K/Ca-Cl erhalten werden, die ungiftig sind. Weiterhin kann CaF₂ erhalten werden, das ebenso völlig unbedenklich und zudem unlöslich ist. Außerdem wird in zu vernachlässigenden Mengen NO_x und CO₂ gebildet, wobei CO₂ wiederum unbedenklich ist. Der jeweils entstehende Rückstand kann dann etwa im gemahlenen Zustand als Dünger verwendet oder aufgrund der entstehenden nicht physiologisch bedenklichen Mengen in geeigneten Deponien gelagert werden.

Im folgenden werden Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand von beiliegenden Figuren näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Entfernung von fluorhaltigen Gasen aus einem Gasgemisch,

Fig. 2 eine schematische Darstellung eines erfindungsgemäßen porösen Körpers,

Fig. 3 eine schematische Darstellung eines vollständig mit Salz gefüllten porösen Körpers und

Fig. 4 eine schematische Darstellung eines an einem Metallträger angeordneten porösen Körpers.

Die Fig. 1 ist eine schematische Darstellung einer Vorrichtung zum Entfernen von gasförmigen Fluorverbindungen aus einem Gasgemisch. Ein schadstoffzeugender Prozeß 1 leitet das erzeugte Abgas über eine Eduktleitung 2 zu einem Reaktor 3, der einen porösen Körper 15 (siehe Fig. 2) enthält. In der Eduktleitung 2 ist ein erster Massenströmsensor 4, ein erster Gassensor 6 und ein Ventil 8 angeordnet. Die im Prozeß 1 erzeugten Edukte strömen somit je nach der Stellung des Ventils 8 mit einem gesteuerten Massenstrom in den Reaktor 3. In dem Reaktor 3 findet die Umsetzung der aus dem Abgas zu entfernenden Schadstoffe statt. Mit dem Reaktor 3 gekoppelt kann eine Heizvorrichtung 10 vorgesehen sein, welche bei der Verwendung eines Metallträgers 18 mit einer Folie des Metallträgers 18 verbunden sein kann. Durch ein entsprechendes Anlegen einer Spannung an die Folie kann ein Stromfluß erzeugt werden, welcher wiederum zu einem Widerstandsaufheißvorgang in der Folie führt. Dadurch kann der Metallträger 18 und somit der Reaktor 3 auf eine geeignete Reaktionstemperatur gebracht werden, die vorzugsweise überhalb der Schmelztemperatur eines in dem porösen Körper 15 des Reaktors 3 angeordneten Salzes 17 liegt.

Am Ausgang des Reaktors 3 ist in einer Produktleitung 10 ein zweiter Massenströmsensor 6 und ein zweiter Gassensor 7 angeordnet. In der Produktleitung 10 ist weiterhin ein Gasanalysator 11 vorgesehen, der die Pro-

duktzusammensetzung erfassen kann.

Zur Prozeßsteuerung bzw. -regelung ist eine Steuereinheit 12 mit einer Eingabevorrichtung 14 vorgesehen. Die Steuereinheit 12 nimmt über zugehörige Signalleitungen 13 entsprechende Signalwerte des ersten und zweiten Massenströmsensors 4 und 6, des ersten und zweiten Gassensors 5 und 7, des Gasanalysators 11, des Ventils 8 und der Heizeinrichtung 10 auf. Abhängig von dem abgespeicherten Ablaufprogramm kann dann etwa das Steuerventil 8 geöffnet, geschlossen oder in eine gesteuerte Zwischenstellung gebracht werden. Außerdem kann die Heizeinrichtung 10 in Abhängigkeit von den erfaßten Meßwerten auf eine für den Prozeß optimale Temperatur gebracht werden.

Natürlich können noch andere Sensoren eingesetzt werden. Beispielsweise können Drucksensoren verwendet werden, die den Prozeßdruck überwachen. Weiterhin ist es denkbar Temperatursensoren in den Leitungen und in dem Reaktor 3 anzuordnen, um eine genaue Prozeßüberwachung und -steuerung zu ermöglichen.

Die in der Figur dargestellte Anordnung des Reaktors 3 ist nur beispielhaft. Es können auch mehrere Reaktoren etwa in Parallelschaltung eingesetzt werden. Je nach der geforderten Anwendung kann eine beliebige Anzahl von parallelgeschalteten Reaktoren verwendet werden, die jeweils über eigene Strömungssteuerventile mit einer Fluidströmung versorgt werden können. Sinkt etwa die Leistungsfähigkeit eines Reaktors ab, so kann dieser Reaktor abgeschaltet werden, um das zum Einsatz kommende poröse, salzgefüllte Material auszutauschen. Weiterhin kann eventuell auch eine Serienschaltung der Reaktoren sinnvoll sein.

Die Fig. 2 zeigt den porösen Körper 15 mit einem freien Porenraum 16 in einer schematischen Darstellung. In dem freien Porenraum 16 ist das Salz 17 an porösen Strukturen 20 des porösen Körpers 15 angeordnet. Wie in dieser Darstellung gezeigt, ist der freie Porenraum 16 des porösen Körpers 15 nur teilweise mit Salz 17 gefüllt. Dadurch kann das zu reinigende Gasgemisch (in den Fig. 2 und 3 durch einen Pfeil angedeutet) in den freien Porenraum 16 eindringen, wodurch sich eine sehr hohe, dem Gas zugängliche Salzoberfläche ergibt.

Die Fig. 3 zeigt im Gegensatz zur Fig. 2 eine schematische Darstellung eines vollständig mit Salz 17 gefüllten porösen Körpers 15. Der in der Fig. 2 dargestellte freie Porenraum 16 ist durch die vollständige Befüllung mit Salz 17 nicht mehr vorhanden. Das zu reinigende Gasgemisch kommt somit nur noch mit einer äußeren Oberfläche 19 des porösen Körpers 15 in Kontakt, wodurch sich die aktive Salzoberfläche wesentlich verringert. Dadurch ergibt sich nur noch ein sehr geringes Reaktionsvolumen an Salz 17, da sich die Grenzfläche zwischen dem Gasgemisch und dem flüssigen Salz 17 schnell absättigt und keine weitere Gasdiffusion erlaubt.

Die Fig. 4 zeigt den Metallträger 18 mit dem daran angeordneten porösen Körper 15. Der poröse Körper 15 ist entweder als solcher in dem Reaktor 3 angeordnet oder wird, wie in dieser Figur dargestellt, mit dem Metallträger 18 verbunden in den Reaktor 3 eingebracht. Bei Einsatz des Metallträgers 18 kommt es über das sogenannte Wash-coat-Verfahren zu einer Verbindung zwischen dem porösen Körper 15 und dem Metallträger 18. Der poröse Körper 15 ist somit in dieser Anwendung als eine poröse Schicht 21 ausgebildet, die an dem Metallträger 18 anhaftet. Das Salz 17 wird dann in die poröse Schicht 21 eingebracht.

Die Erfindung wird weiterhin anhand folgender Aus-

führungsbeispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Nach einem entsprechendem Verfahren wird eine Keramik mit einem freien Porenraum von 40 bis 70 Vol-% erzeugt. Dann wird eine Siebfraction mit 0,3 bis 0,5 mm von Keramikbruchstücken gebildet, w bei etwa 10% des Porenvolumens mit $\text{Na}(\text{NO}_3)/\text{K}(\text{NO}_3)$ 50/50 gefüllt werden. Hierbei werden 50 g Granulat bei 350°C auf 5 g flüssiges Salz geschüttet und innig während 3 h verrührt.

In einem Mikrofestbettreaktor werden 1,0 g der gefüllten Keramik einem Gasstrom von 0,25 l/min (Normliter) Luft mit 0,1 Vol-% CHCl_3 ausgesetzt. Der Reaktor wird mit Temperaturschritten von 25°C/1 h von Raumtemperatur auf 500°C erhitzt. Bei 325°C wird 50% CHCl_3 vernichtet, bei 350°C 80% und darüber 99%.

Beispiel 2

Eine MgO-Keramik mit einem freien Porenvolumen von etwa 40 bis 70 Vol-% wird durch Zerstoßen und Sieben auf eine Fraktion von 0,5 bis 0,3 mm gebracht. Etwa 10 g dieses Granulats wird in einem Uhrglas mit einer Lösung aus 50 g Wasser und 10 g $\text{Na}(\text{NO}_3)$, 10 g $\text{K}(\text{NO}_3)$ und 6 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bis kurz nach beginnender Feuchtigkeit (incipient wetness), erkennbar durch Flüssigkeit zwischen den Granulatkörpern, mittels Pipette tropfenweise getränkt. Nach einer Trocknung bei 200°C und 3 h an der Atmosphäre werden 5 g dieses Granulats in einen Quarzreaktor mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Länge von 100 mm eingefüllt, wobei sich eine Dichte des Schüttguts von ca. 1 g/cm³ einstellt.

Ein mit 1,0 Vol-% NF_3 beladener Stickstoffstrom von 5 cm³/min wird bei 350°C Reaktortemperatur über das Schüttbett geleitet. Der Umsatz von NF_3 beträgt >99%. Mittels einer on-line Gasanalytik wurde ausgeschlossen, daß weitere gasförmige Fluorverbindungen wie N_2F_2 , N_2F_4 , HF, F_2 , NF_2^* , usw. entstehen.

Beispiel 3

Hier wird eine ähnliche Präparation wie bei Beispiel 2 vorgenommen, wobei jedoch das Granulat mit einer Lösung aus 50 g H_2O , 3 g $\text{K}(\text{NO}_3)$, 3 g $\text{Na}(\text{NO}_3)$ und 10 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ getränkt ist. Die Reaktorbeschickung ist zu der aus Beispiel 2 identisch.

Es wird ein mit 0,1 Vol-% C_2F_6 beladener Stickstoffstrom bei einer hydrodynamischen Raumgeschwindigkeit von 100 h⁻¹ über das Reaktorbett geleitet. Bei 450°C wird etwa 20% und bei 600°C 85% umgesetzt. Es können dabei keine fluorhaltigen Nebenprodukte nachgewiesen werden.

Beispiel 4

Bei einer gleichen Präparation wie in Beispiel 3 und einer gleichen Raumgeschwindigkeit wird der Reaktor mit 1000 ppm (= 0,1% SF_6 in N_2) beschickt. Der Umsatz bei 350°C ist größer als 99%, wobei keine Nebenprodukte festgestellt werden können.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von gasförmige Fluorverbindungen aus einem Gasgemisch durch einen heterogenen Kontakt mit einem porösen Körper (15), der mit Salz (17) gefüllt ist, das Calciumverbindungen enthält, wobei die Calciumverbindungen mit dem Gasgemisch zu Fluorid umgesetzt werden, dadurch gekennzeichnet, daß der Körper (15) nur

teilweise mit Salz (17) gefüllt ist.

2. Verfahren nach Ansprüche 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Körper (15) vorzugsweise zu 10–50% des Porenvolumens mit Salz (17) gefüllt ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Calciumverbindungen Calciumnitrat enthalten, das mit zumindest 5 Gew-% in dem Salz (17) enthalten ist.

4. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Körper (15) eine hohe Porosität von vorzugsweise 40–70 Vol-% (Porenanteil) aufweist.

5. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Körper (15) Metalloxide enthält, vorzugsweise Aluminiumoxid und/oder Magnesiumoxid und/oder Siliciumoxid (Keramik).

6. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Betriebstemperatur des Körpers (15) überhalb der Schmelztemperatur des Salzes (17) liegt.

7. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz (17) vorzugsweise Kalium/Natriumnitrat zu je 50 Gewichts-% ist.

8. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß dem Salz (17) ein Katalysator zugesetzt wird, vorzugsweise Vanadiumoxid und/oder Braunstein und/oder Chromoxid zu jeweils weniger als 5 Gewichts-%.

9. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß einer oder mehrere der folgenden Stoffe in dem zu reinigenden Gasgemisch enthalten sind: Stickstofftrifluorid, Schwefelhexafluorid, Bortrifluorid, FCKW's, beispielsweise Freone, saure Verbindungen, beispielsweise Fluorwasserstoff und Chlorwasserstoff.

10. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Körper (15) selbsttragend ist und/oder an einem Metallträger (18) angeordnet ist.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung zwischen dem Körper (15) und dem Metallträger (18) nach dem washcoat-Verfahren hergestellt wird.

12. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 9 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Metallträger (18) vorzugsweise einen korrosionsfesten, hochtemperaturbeständigen und aluminiumhaltigen Stahl enthält, beispielsweise Nichromat und/oder Werkstoff 1.5746.

13. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Metallträger (18) eine Folie mit einer Dicke von vorzugsweise 30 µm aufweist und durch einen Widerstandsheizvorgang erwärmt werden kann.

14. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Metallträger (18) eine Zellenzahl von vorzugsweise 200 Zellen/inch² (cps) aufweist.

15. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach zumindest einem der Ansprüche 1–14.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

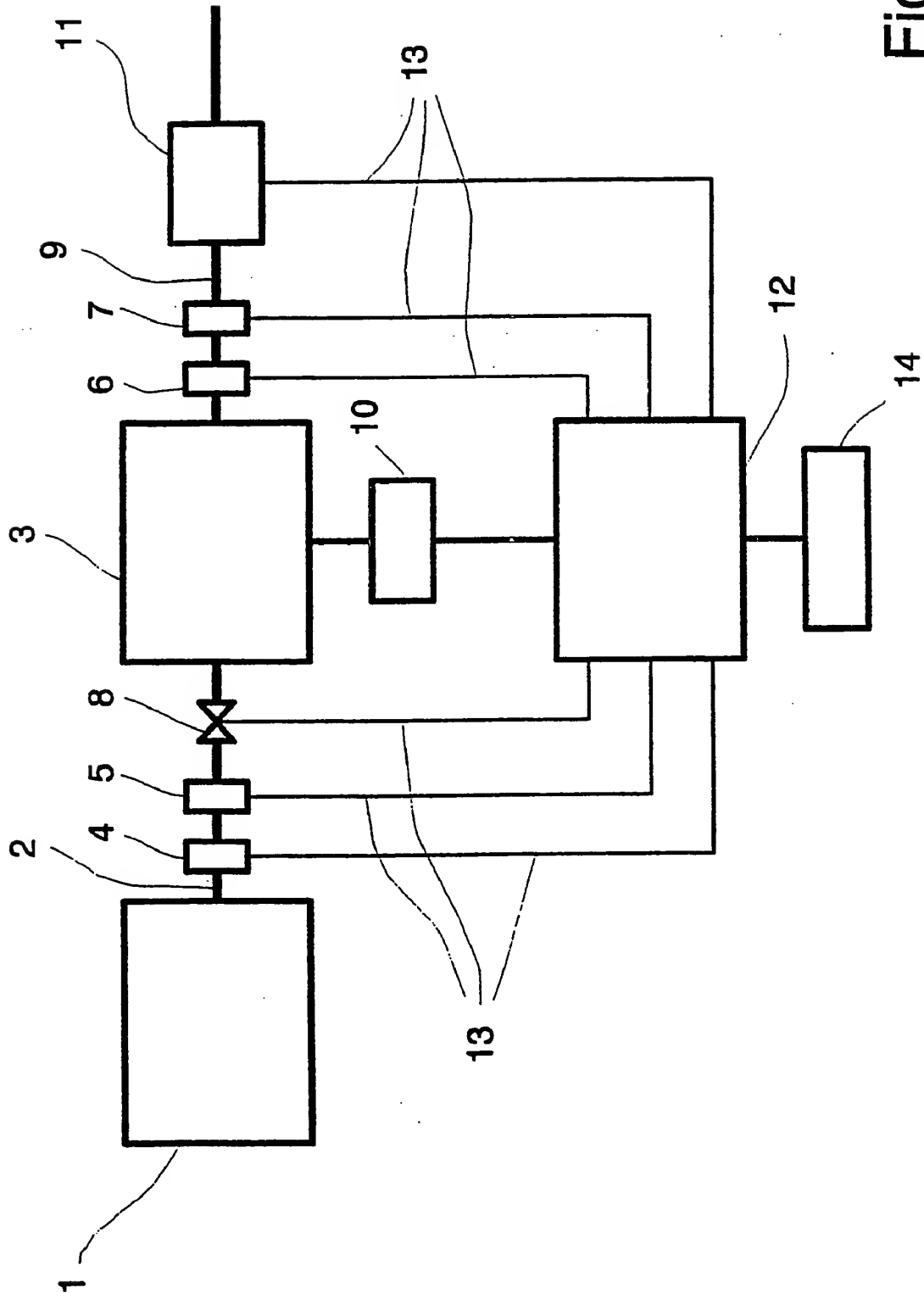


Fig. 1

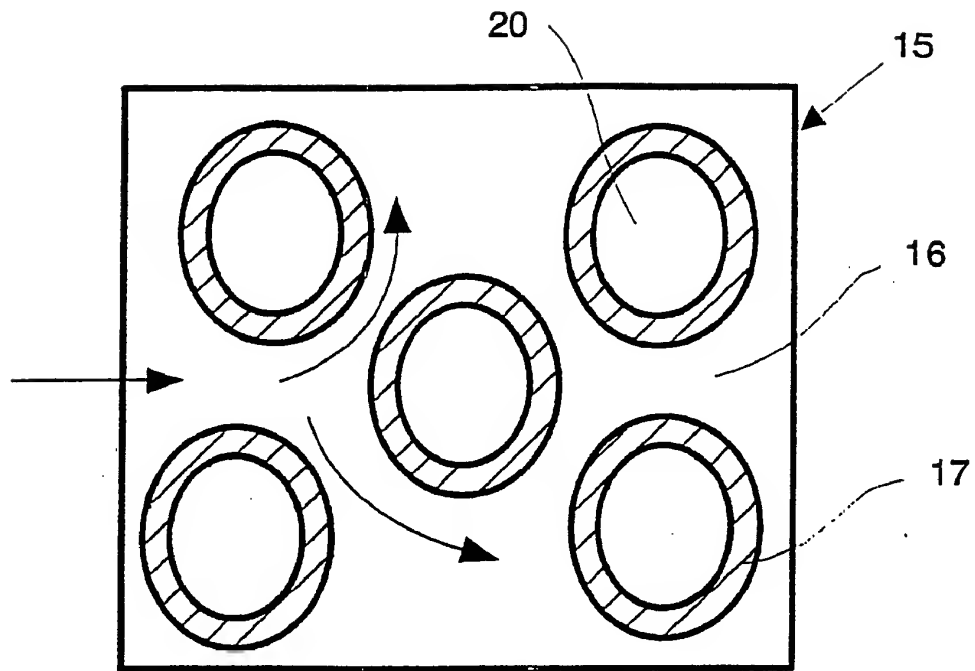


Fig. 2

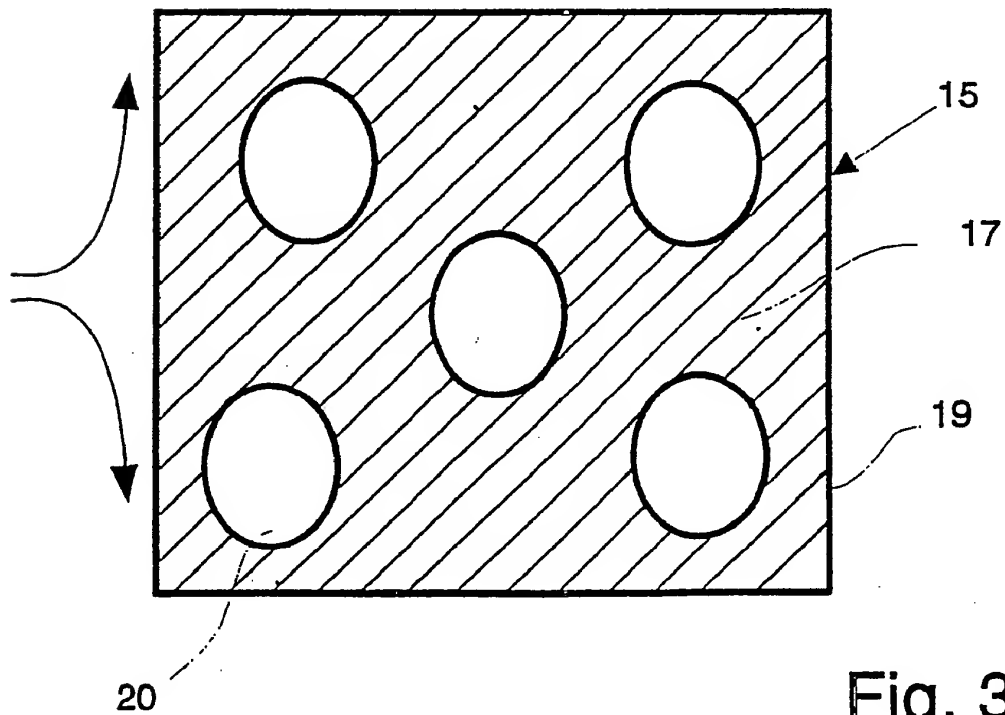


Fig. 3

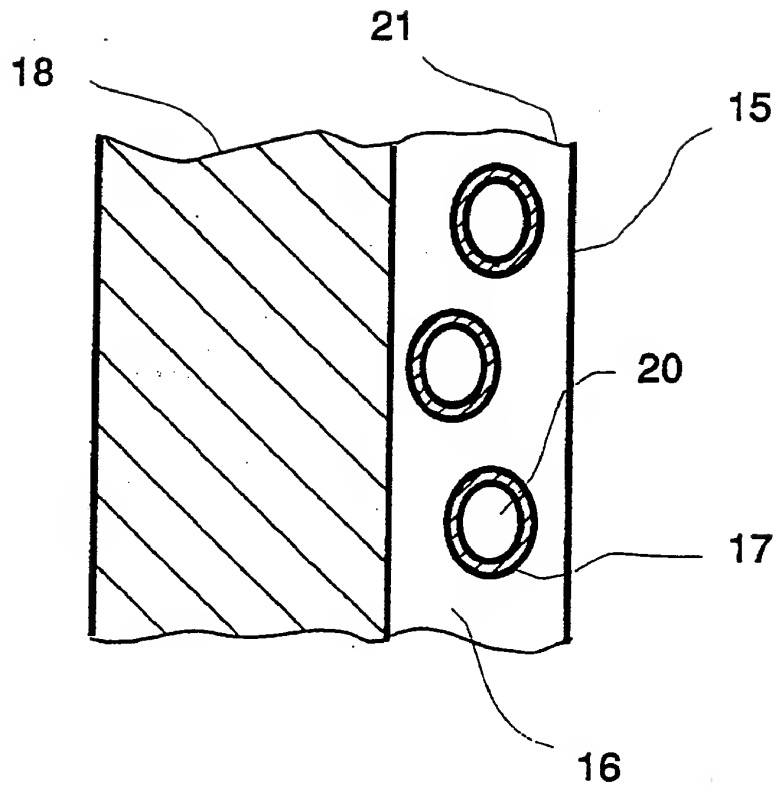


Fig. 4